

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭55—19211

⑯ Int. Cl.³
C 07 C 85/26
87/02

識別記号
厅内整理番号
7118—4H

⑰ 公開 昭和55年(1980)2月9日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全3頁)

④ 有機アミンの精製方法

⑤ 特願 昭53—90925

⑥ 出願 昭53(1978)7月27日

⑦ 発明者 玉置晃弘

大牟田市平原町300番地

⑧ 発明者 山本耕介

大牟田市鳥塚町116番地

⑨ 発明者 前田和雄

大牟田市竜湖瀬町63番地

⑩ 出願人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

1. 発明の名称

有機アミンの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 水酸化カリウムの存在下に蒸留することを特徴とするアルコール類を不純物として含有する有機アミンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルコール類を不純物として含有する有機アミン類(以下単にアミン類という)からアルコール類を除去する方法に関する。

アルコール類を不純物として含有するアミン類からアルコール類を除去することは工業的にしばしば必要とされる工程であり、沸点差を利用して分離できる場合を除けば、目的達成の為に複雑な工程を要する。

例えば、アンモニアの存在下にアセトフェノンを接触還元することによりα-フェニルエチルアミンを製造する場合には、目的物の他にアセトフェノン自体の還元に起因するα-フェニルエタノ

ールが副生する。α-フェニルエチルアミンおよびα-フェニルエタノールの沸点は各々188℃および204℃であつて、蒸留分離には高能率の蒸留塔が必要となる為、通常は(Georg Thieme Verlag 1957年刊)メトーデン・デル・オルガニツシエン・ヘミー、(Methoden der Organischen Chemie)、第11巻、1号、612ページ等に記載されているように、ローフェニルエチルアミンを鉄酸で中和し、水蒸気蒸留によつてα-フェニルエタノールを留去し、残液を苛性ソーダを用いて中和し、アミン層を分液して蒸留するという複雑な工程が採用される。

本発明者らは水酸化カリウムがアルコール類と容易に反応してカリウムアルコラートを形成することに着目し、多量のアミンの共存下でもこの反応がおこること、および、カリウムアルコラート存在下にアミンを蒸留しても、留出物中にアルコールが実質的に混合しないことを確認し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の目的は、アルコール類を不純物

BEST AVAILABLE COPY

として含有するアミン類よりアルコール類を除去するための改良された方法を提供するにある。

本発明の方法によれば、アルコール類を不純物として含有するアミン類に水酸化カリウムを加えて蒸留するだけでアルコール類をほぼ完全に除去することができる。

アルコラートを生成させる通常の方法はアルコールに金属ナトリウム、金属カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムアミド、カリウムアミド等を加える方法であつて、このような物質を用いても本発明の目的を達成することは可能であるが、これらの物質はいずれも高反応性の物質であつて、保存および取扱に特別の注意を要する他、金属ナトリウム、金属カリウム、水素化ナトリウムおよび水素化カリウムはアルコールとの反応の際に水素を発生する為、工業的には爆発等の危険に対する防止対策が必要となる。これに対し、水酸化カリウムは安定な化合物であつて、安全に取扱うことができる。

カリウムと同じく周期律のIA族に属するナト

(3)

上加えても効果には変化がない。本発明の方法によつて精製されたアミン中に含まれるアルコールの量は極めて少ないが、必要であれば精製アミンについて本発明の方法を再度実施することにより、アルコール含量を更に低減することができる。

次に実施例により本発明の方法を詳しく説明する。

実施例1.

α-フェニルエチルアルコール含有率9.09重量%の粗α-フェニルエチルアミン110gに水酸化カリウム14gを加えて30mHg abs.で減圧蒸留したところ、塔頂温度101~104℃の留分92.8gを得た。この留分をガスクロマトグラフ法で分析した結果α-フェニルエチルアルコール含有率は且2.2重量%に減少していた。蒸留操作による副生成物の存在は認められなかつた。

実施例2.

α-フェニルエチルアルコール含有率3.76重量%の粗α-フェニルエチルアミン140gに水酸化カリウム11gを加えて30mHg abs.で減

(5)

リウムの水酸化物は実質的にアルコラートを形成しないので、本発明の方法に用いることができない。

本発明の方法を適用することができるアミン類は水酸化カリウムに対して安定、かつ蒸留可能なアミンであればよい。

本発明の方法によつて除去することができるアルコール類は、1級、2級または3級のいずれのアルコールでもよく、またこれらの二種またはそれ以上の混合物であつてもよい。

本発明の方法に用いる粗アミン中のアルコール含有率には特に制限がないが、アミンの蒸留の際に多量の残渣が残ることは蒸留の効率を低下させるので、高々30%以下であることが好ましく、更に望ましくは20%以下であるのがよい。

本発明の方法を実施するには粗アミン中に含まれるアルコールに対し少なくとも等モル以上、好ましくは2倍モル以上の水酸化カリウムを粗アミンに加えて蒸留すればよい。水酸化カリウム使用量の上限は特にないが、アルコールに対し5倍以

(4)

圧蒸留したところ塔頂温度101~104℃の留分12.8gを得た。この留分をガスクロマトグラフ法で分析した結果、α-フェニルエチルアルコール含有率は0.11重量%に減少していた。

次にこの留分の全量に水酸化カリウム1gを加えて同様の操作をくりかえしたところアルコール含有率0.01重量%のα-フェニルエチルアミン12.1gが得られた。

実施例3.

1-フェニル-2-ブロバノール含有率3.10重量%の1-フェニルプロピルアミン-2-100gに水酸化カリウム3gを加えて30mHg abs.で減圧蒸留した結果、1-フェニル-2-ブロバノール含有率0.07重量%の1-フェニルプロピルアミン-2-9.6gが得られた。

実施例4.

1-フェニル-2-ブタノール含有率5.83重量%の1-フェニルブチルアミン-2-100gに水酸化カリウム7gを加えて25mHg abs.で減圧蒸留した結果、1-フェニル-2-ブタノ-

(6)

ル含有率 0.09 重量% の 1-フエニルブチルアミン - 2 9.2% が回収された。

実施例 5.

α-フエニルエチルアルコールおよびジメチルフェニルカーピノールの含有率が夫々 5.23 重量% および 1.16 重量% である粗ローフエニルエチルアミン 12.0% に水酸化カリウム 1.0% を加え、
3.0 mmHg abs. で減圧蒸留した結果、ローフエニルエチルアルコール含有率 0.13 重量%、ジメチルフェニルカーピノール含有率 0.07 重量% の α-フエニルエチルアミン 9.1% が得られた。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

(7)

BEST AVAILABLE COPY